

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-262043

⑬ Int.Cl.⁴G 03 C 1/72
1/00

識別記号

3 2 1
3 1 1

庁内整理番号

7267-2H
7267-2H

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポジ型感光性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭61-103745

⑰ 出 願 昭61(1986)5月8日

⑱ 発 明 者 駒 野 博 司 神奈川県高座郡寒川町一之宮1578-12

⑲ 出 願 人 東京応化工業株式会社 川崎市中原区中丸子150番地

⑳ 代 理 人 弁理士 井坂 實夫

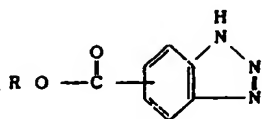
明 細 書

1. 発明の名称

ポジ型感光性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポジ型ホトレジストに、一般式



(式中のRは、水素原子または炭素原子数が1～3の脂肪族炭化水素基を表わす。)

で示されるベンゾトリアゾールカルボン酸類を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

(2) ベンゾトリアゾールカルボン酸類が、ポジ型ホトレジストに対して0.05～5重量%含有される特許請求の範囲第1項記載のポジ型感光性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、感光性樹脂組成物、さらに詳しくいえば、下地基板に対する密着性および現像性を向上させたポジ型の感光性樹脂組成物に関するものである。

従来技術

一般に、半導体、プリント回路基板、印刷板などの製造においては、エッチング、めっき、拡散などのような処理が施されるが、これらの処理は、通常は下地基板上の一部を保護することによって行われる。そして、この下地基板上を選択的に保護する手段としては、例えば有機高分子系の感光性樹脂(以下、「ホトレジスト」と記す)を下地基板上に塗布し、所望の原画フィルムを介して活性光線を照射したのち、現像処理を施すことによって下地基板上にレジストパターンを形成させ、このレジストパターンをマスクとして露出した下地基板に上記した種々の処理が行われるのが一般的である。

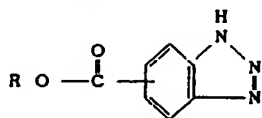
ところで、ホトレジストには、活性光線の照射部分が硬化して不溶化する性質を利用し、未照射

部分を現像液により溶解除去することによってレジストパターンを形成するネガ型のものと、逆に照射部分が現像液により溶解除去されることによってレジストパターンを形成するポジ型のものが知られている。ポジ型ホトレジストは、ネガ型ホトレジストに比べて画像の切れや解像度に優れ、かつ活性光線の照射時に酸素による影響を受けず、また、塗布後の安定性にも優れているため、加工寸法の微細化に対応できるものとして注目されている。しかしながら、この加工寸法の微細化に対応するには、ポジ型ホトレジストの有する解像度に加えて、下地基板との密着性が極めて重要であり、微細なレジストパターンが、現像、エッチングなどの処理中、下地基板から容易に剥離することなく強く密着していることが要求される。この点において、従来のポジ型ホトレジストは十分でなく、加工寸法の微細化に対応できなくなっている。このポジ型ホトレジストの下地基板に対する密着性を向上させるために、ポジ型ホトレジストに、共役ジェン重合体と α 、 β -不飽和ジカ

ルボンを目的として鋭意研究した結果、ポジ型ホトレジストにベンゾトリアゾールカルボン酸類を含有させることによって、その目的が達成されることを見い出して本発明をするに至った。

問題点を解決するための手段

本発明は、ポジ型ホトレジストに一般式



(式中のRは、水素原子または炭素原子数が1～3の脂肪族炭化水素基を要する。)

で示されるベンゾトリアゾールカルボン酸類を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物である。

以下、本発明を詳細に説明する。

(ポジ型ホトレジスト)

本発明で使用するポジ型ホトレジストは、 α -キノンジアジド化合物からなる感光性物質を必須成分として含有するもので、感光性物質として

ルボン酸もしくはその無水物との付加体に、アルコール性水酸基を有する化合物を反応させて部分エステル化を行うことによって得られる化合物を添加したもの(特開昭59-170836号公報)または、不飽和ジカルボン酸とエチレングリコールから重縮合反応により得られる化合物をポジ型ホトレジストに添加したもの(特開昭59-172643号公報)などが知られている。しかしながら、これらのものにおいても現在の加工寸法の微細化に対応するためには、下地基板に対して必ずしも十分な密着性を有しておらず、また密着性を向上させるためにポリマー系の化合物を添加するから、ポジ型ホトレジストの現像性を悪くし、現像処理の際、活性光線の照射部分が完全に現像液により除去されず、レジスト残りを生じるという新たな問題点を有している。

発明が解決しようとする問題点

本発明者らは、従来のポジ型感光性樹脂組成物の欠点を改善し、下地基板に対する密着性及び現像性の向上したポジ型の感光性樹脂組成物の提供

は、分子中にキノンジアジド基を有し、300～500nmの波長をもつ活性光線の照射によりキノンジアジド基が分解してカルボキシル基を生じ、アルカリ不溶性の状態からアルカリ可溶性となる化合物であり、具体的には、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを主成分とするものが好ましい。このナフトキノンジアジドスルホン酸エステルは、ナフトキノンジアジドスルホン酸と、ポリヒドロキシベンゾフェノンやフェノールやクレゾールなどとアルデヒド類から合成されるノボラック樹脂などのフェノール性水酸基を有する化合物とのエステル化反応生成物であり、このものは、常法に従って容易に得ることができる。

フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば前記ノボラック樹脂のほかに没食子酸アルキル、 p -ヒドロキシスチレンのホモポリマー、ビロガロールとアセトンとの縮合物のポリヒドロキシフェニル、テトラヒドロキシベンゾフェノンのようなポリヒドロキシベンゾフェノン、トリヒド

ロキシベンゼン、トリヒドロキシベンゼンモノエーテル類、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ジナフチルメタン、2-ヒドロキシフルオレン、2-ヒドロキシフェナントレン、ポリヒドロキシアントラキノン、プルプロガリン及びその誘導体、フェニル2, 4, 6-トリヒドロキシ安息香酸エステルなどを挙げることができる。

また、感光性物質としては、上記したナフトキノンジアジドスルホン酸エステルに限らず、芳香族アミノ化合物との反応生成物であるナフトキノンジアジドスルホン酸アミドあるいはナフトキノンジアジドカルボン酸アミドなどを用いることができる。

さらに、必要に応じて、アルカリ水溶液に溶解または膨潤する被膜形成物質および各種添加剤を加えてもよい。この被膜形成物質としては、例えば、フェノールやクレゾールなどとアルデヒド類

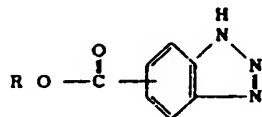
とから合成されるノボラック樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルキルエーテル、スチレンとアクリル酸との共重合体、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルヒドロキシベンゾエート、ポリビニルヒドロキシベンザルなどを挙げることができる。これらは単独でも、また2種以上結合して用いてもよい。

また、各種添加剤としては、例えば感脂性を向上させるための親油性フェノールホルムアルデヒド樹脂、硬化性を改良するための界面活性剤、画像着色のためのオイルブルー、クリスタルバイオレット等の染料、プリントアウト性能を与えるための材料としてo-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、ホトクロミック化合物等、塗膜の可撓性を改良するための可塑剤としてフタル酸エステル類、リン酸エステル類、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルエーテル類などを挙げることができる。

(ベンゾトリアゾールカルボン酸類)

本発明の感光性樹脂組成物は、前記したような

ポジ型ホトレジストにベンゾトリアゾールカルボン酸類を含有させることを特徴とするが、このベンゾトリアゾールカルボン酸類は、下記一般式



(式中のRは、水素原子または炭素原子数が1～3の脂肪族炭化水素基を表わす。)

で示されるものであればよく、例えば4-ベンゾトリアゾールカルボン酸、5-ベンゾトリアゾールカルボン酸、ベンゾトリアゾールカルボン酸の低級アルキルエステルなどを挙げることができる。

好ましくは、4-ベンゾトリアゾールカルボン酸及び5-ベンゾトリアゾールカルボン酸の重合物が「カルボキシベンゾトリアゾール(Carboxy benzo triazole)」(シャーウィン・ウィリアムズ社製)として市販されており、これをそのまま使用することであるが、それに限らず上記の一般

式で示されるベンゾトリアゾールカルボン酸類であれば、どれでも使用することができる。

ベンゾトリアゾールカルボン酸類のポジ型ホトレジストへの配合量は、ホトレジストの固形分重量に対し0.05～5重量%、好ましくは0.2～2重量%である。この範囲より配合量が多いと現像処理における温度、時間の制御が難しく、現像条件の許容幅がせまくなるから好ましくない。また上記範囲より少ないと、下地基板に対する密着性が不十分となる。

(使用方法)

本発明の感光性樹脂組成物は、前記のポジ型ホトレジストとベンゾトリアゾールカルボン酸類とを適当な溶剤に溶解して、溶液の形で用い、下地基板に適用して塗膜とするのが好ましい。

このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソアミルケトンなどのケトン類、エチレングリコールモノアルキルエーテル、およびそのアセート類、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセ

テート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体、ジオキサンのような環式エーテル類；及び酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、また2種以上混合して用いてもよい。

(下地基板)

本発明の組成物を塗布する下地基板としては、鉄、アルミニウム、亜鉛、ニッケル-鉄合金、銅、ステンレス鋼などの金属基板、ポリエステルなどのプラスチックシート、あるいは半導体素子の製造に使用されるシリコンウェハーなどの基板を挙げることができるが、金属基板に対しては、特に高い密着性を有するからプリント回路基板の製造に使用される銅張り積層板には極めて有効である。

実 施 例

実施例 1

m-クレゾールノボラック樹脂PR-5113 6A(住友デュレズ社製)とナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドとの縮合物30重量部、フェノールノボラック樹脂PR-1050(住友デュレズ社製)50重量部、メタクリル酸メチル-メタクリル酸の共重合樹脂20重量部、オイルブルー#603(オリエント社製油性染料)0.75重量部、「カルボキシベンゾトリアゾール」(ジャーウィン、ウィリアルズ社製)1重量部をエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート350重量部とメチルカルビトール50重量部の混合溶液に溶解し、ろ過することによってポジ型感光性樹脂組成物の塗布液を得た。次いで、物理的に表面研磨された銅張り積層板に上記塗布液をロールコーターにより乾燥膜厚が5 μ mになるように被覆し乾燥したのち、3kW超高压水銀灯を用いて、ポジフィルムを介して活性光線を照射し、次いで1.5重量%水酸化

本発明の組成物は、下地基板上にロールコーター、ディップコーター、スピンナーなどを使用して塗布し、乾燥後、所望の厚みフィルムを介して、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、アーク灯、キセノンランプなどにより活性光線を選択的に照射する。次いでアルカリ性水溶液、例えばアルカリ剤としてケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第3リン酸ナトリウム、第2リン酸ナトリウム、第3リン酸アンモニウム、第2リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウムなどの無機アルカリ、低級アミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アルカリを用いた水溶液により活性光線の照射部分を溶解除去することによって、下地基板上に、密着性の極めて優れたレジストパターンを形成することができる。

カリウム水溶液を用いて液温25℃で60秒間現像し、水洗い、リンスを施したのち乾燥した。この後、30ボーマ度の塩化第二鉄溶液を90秒間スプレーすることによって露出した銅を選択的にエッチング除去し、プリント回路基板を得た。回路部を観察したところ50 μ mのパターンが再現されていた。これに対して、上記ポジ型感光性樹脂組成物において「カルボキシベンゾトリアゾール」を配合しなかったものを使用して同様の実験を行った結果、70 μ mのレジストパターンの再現しか得られなかった。これにより本発明品の銅張り積層板に対する密着性の向上が確認された。

実施例 2

没食子酸イソアミル1モルとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルとの縮合物20重量部、フェノールノボラック樹脂PR-1050(住友デュレズ社製)50重量部、カシュー変性ノボラック樹脂17BB(カシュー社製)10重量部、ポリビニルメチルエーテルLutonal M-40(BASF社製)

20重量部、「カルボキシベンゾトリアゾール」(シャーウィン・ウィリアムズ社製)1.5重量部をエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート150重量部、メチルエチルケトン100重量部及びエチレングリコールモノメチルエーテル50重量部から成る混合溶液に溶解し、ろ過することによってポジ型感光性樹脂組成物の塗布液を得た。次いで、アルカリ脱脂剤及び希硫酸で脱脂及び洗浄された、市販の0.15mm厚ニッケル-鉄合金材に、上記塗布液をディップコーターを用いて、乾燥膜厚が10μmになるように塗布し、乾燥したのち、3kW超高压水銀灯により、ポジフィルムを介して活性光線を照射した。次いで1重量%水酸化ナトリウム水溶液に90秒間浸漬することによって安定した晒像を得た。そして、現像後のレジスト現像残りを観察したところ、20μm幅のスペースパターンが解像されており、またそのスペース上にレジストの現像残りは見られなかった。また、上記感光性樹脂組成物において「カルボキシベンゾトリアゾール」

超高压水銀灯によりポジフィルムを介して活性光線を照射した。次いで2.5重量部%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液によって25℃で30秒間現像し、十分水洗いしたのち、露出した酸化インジウム皮膜を3.5重量%の塩酸2重量部、60重量%の硝酸1重量部、水2重量部から成る混合溶液にて40℃、30秒間スプレーエッチングしたところ5μm幅のパターンがアンダーカットすることなく原画に忠実なエッチング画像が得られた。

実施例4

ビロガロールとアセトンの縮合物であるポリヒドロキシフェニルとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドとの縮合物40重量部、クレゾールノボラック樹脂PR-1767(住友デュレズ社製)57.5重量部p-tert-ブチルフェノールノボラック樹脂CKM2400(昭和ユニオン社製)2.5重量部、ナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド2重量部、クリスタルバイオレットパウダー(保土ヶ谷

(シャーウィン・ウィリアムズ社製)を配合しないものを使用して同様の実験を行ったところ、40μm幅以下のスペースパターンにおいてレジストの現像残りが確認された。これによって本発明組成物の現像性の高さを確認した。

実施例3

2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン1モルとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルとの縮合物25重量部、フェノールノボラック樹脂PSF-2805(群栄化学社製)75重量部、ベンゾトリアゾールカルボン酸エチル0.5重量部をエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート350重量部及びエチレングリコールモノメチルエーテル50重量部から成る混合溶液に溶解し、ろ過することによってポジ型感光性樹脂組成物の塗布液を得た。次いで、ガラス基板上に400オングストローム厚の酸化インジウム皮膜を形成した基板に、上記塗布液をスピンナーにより乾燥膜厚が1.5μmになるように塗布し、乾燥したのち、3kW超高压

水銀灯によりポジフィルムを介して活性光線を照射した。次いで2.5重量部%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液によって25℃で30秒間現像し、十分水洗いしたのち、露出した酸化インジウム皮膜を3.5重量%の塩酸2重量部、60重量%の硝酸1重量部、水2重量部から成る混合溶液にて40℃、30秒間スプレーエッチングしたところ5μm幅のパターンがアンダーカットすることなく原画に忠実なエッチング画像が得られた。

化学社製染料)0.75重量部、「カルボキシベンゾトリアゾール」(シャーウィン・ウィリアムズ社製)2.5重量部をエチレングリコールモノメチルエーテル400重量部に溶解し、ろ過することによってポジ型感光性樹脂組成物の塗布液を得た。次いで、砂目立てして、リン酸で陽極酸化皮膜を施した厚さ0.24mmのアルミニウム板上に、上記塗布液をホワイラーにより乾燥後の重量が2.5g/m²になるように塗布し、乾燥することによってPS版を得た。このPS版に3kW超高压水銀灯によりポジフィルムを介して活性光線を照射したのち、3重量%メタケイ酸ナトリウム水溶液で45秒間現像し、水洗いし、乾燥したところ、活性光線照射部に、レジスト残りのない良好なオフセット印刷版が得られた。このオフセット印刷版を使用し、印刷したところ20万部の耐刷枚数があり、最後までインキの着きは良好であった。

また、上記ポジ型感光性樹脂組成物において「カルボキシベンゾトリアゾール」(シャーウィ

ン・ウィリアムズ社製)を配合しなかったもので同様にPS版を作成したところ、10万部からインキの着きが劣化し、12万部で印刷不能となった。PS版の保存安定性について経時変化を調べたところ、本発明の「カルボキシベンゾトリアゾール」を配合したものは6ヶ月後において現像速度、感度に劣化は認められず、配合しなかったものは感度の低下及びレジスト残りの発生が認められ、保存性においても優れている事が確認された。

発明の効果

本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いて得られるレジストパターンは、下地基板との密着性が極めて高く、しかも経時変化も少なく安定であるため、次工程である下地基板に対するエッチングやめっきなどの処理においてレジストパターンの下地基板からの浮き上がりや剥れ、また、めっきもぐりなどが発生しにくいという効果を有するとともに、現像性も高く、活性光線の照射部をアルカリ性水溶液により完全に溶解できるため、下

地基板に対して高品質、高精度の加工処理ができる。

出願人 東京応化工業株式会社

代理人 井理士 井坂寛夫

手続補正書

昭和62年 4月15日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第103745号

2. 発明の名称

ポジ型感光性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 東京応化工業株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区西新橋1丁目21番11号
小野ビル内

〒105、☎03(580)9710

氏名 (7839) 井理士 井坂寛夫

5. 補正命令の日付

目発的補正

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象

(1) 明細書の特許請求の範囲の欄

(2) 明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲の欄を別紙のとおり補正する。

(2) 同書第3頁下から第2～1行目の「ポジ型ホトレジストに、」を削除する。

(3) 同書第4頁第3行目の「化合物を」の次に、「ポジ型ホトレジストに」を加入する。

(4) 同書第4頁下から第5行目の「有している。」の次に改行して、次の文を加入する。

「また、ネガ型ホトレジストの基板に対する接着性を向上させる目的で、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、これらの誘導体及びこれらの塩からなる群より選ばれた化合物と光重合性不飽和結合を有するリン酸化合物とを組合せたもの(特開昭58-24035号公報)が知られている。しかしながら、この発明においても添加するベンゾトリアゾールなどの化合物が基板に強く接着する性質を有するため、このような化合物を添加すると基板との接着性はある程度向上されるものの、現像処理時に活性光

線の照射部分が現像液により完全に除去されず、多量のレジスト残りを生じ、現像性が著しく悪いという欠点を有している。」

(5) 同書第6頁第8～9行目の「ナフトキノンジアジドスルホン酸と、」を削除する。

(6) 同書第6頁下から第9行目の「化合物と」の次に、「ナフトキノンジアジドスルホン酸と」を加入する。

(7) 同書第9頁下から第3～2行目の「ウィリアムズ」を、「ウィリアムズ」と補正する。

(8) 同書第12頁第9行目および第10行目の「ナトリム」を、「ナトリウム」と補正する。

(9) 同書第13頁第11行目および第15頁第2行目の「ウィリアムズ」を、「ウィリアムズ」と補正する。

(10) 同書第17頁第7行目の「40°」を、「40℃」と補正する。

(11) 同書第19頁第6行目の「6ヶ月」を、「6ヵ月」と補正する。

(12) 同書同頁第10行目の「た。」の次に改行し

て次の比較例を加入する。

「比較例1」

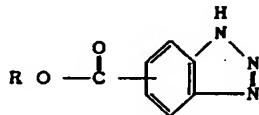
実施例1において使用した「カルボキシベンゾトリアゾール」(シャーウィン・ウィリアムズ社製)の代わりにベンゾトリアゾールを使用した以外は全て実施例1と同様に実験を行ったところ、スペースパターンにおいて多量のレジスト残りが確認された。

比較例2

実施例2において使用した「カルボキシベンゾトリアゾール」(シャーウィン・ウィリアムズ社製)の代わりにベンゾトリアゾールを使用した以外はすべて実施例2と同様に実験を行ったところ、スペースパターンにおいて多量のレジスト残りが確認された。」

特許請求の範囲

(1) ポジ型ホトレジストに、一般式



(式中のRは、水素原子または炭素原子数が1～3の脂肪族炭化水素基を表わす。)

で示されるベンゾトリアゾールカルボン酸類を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

(2) ベンゾトリアゾールカルボン酸類が、ポジ型ホトレジストの固形分重量に対して0.05～5重量%含有される特許請求の範囲第1項記載のポジ型感光性樹脂組成物。